

51

Int. Cl.:

G 02 b, 5/28

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 42 h, 8

10

11

# Offenlegungsschrift 2165 315

21

Aktenzeichen: P 21 65 315.6-51

22

Anmeldetag: 29. Dezember 1971

43

Offenlegungstag: 12. Juli 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 29. Dezember 1970

33

Land: Japan

31

Aktenzeichen: 120942-70

54

Bezeichnung: Mehrlagige Antireflexionsschicht für UV-Strahlung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Nippon Kogaku K. K., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG.

Blumbach, P. G., Dipl.-Ing.; Weser, W., Dipl.-Phys. Dr. rer. nat.;  
Bergen, P., Dipl.-Ing. Dr. jur.; Patentanwälte, 6200 Wiesbaden

72

Als Erfinder benannt. Ikeda, Hideo, Kamakura; Akasaka, Hideki, Kawasaki;  
Kanagawa (Japan)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2165 315

NIPPON KOGAKU K.K.

Tokyo

---

### Mehrlagige Antireflexionsschicht für UV-Strahlung

---

Die Erfindung bezieht sich auf eine mehrlagige Antireflexschicht für den UV-Bereich (200 bis 400 nm).

Zum Unterschied von Antireflexschichten für den sichtbaren Bereich sind Antireflexschichten für den UV-Bereich (200-400 nm) kaum vorgeschlagen worden, weil zahlreiche einschränkende Schwierigkeiten zu berücksichtigen sind, etwa die begrenzte Verfügbarkeit von Substanzen, die im UV durchlässig und stabil sind, die Schwierigkeiten bei der Einstellung der Schichtdicke, die ein Herstellungsproblem darstellen, und der gegenüber dem sichtbaren Bereich grössere Wellenlängenbereich der UV-Strahlung. Als einzige Schicht ist die Antireflexschicht nach O.A. Motovilov (vgl. Fig.1 der Zeichnungen) bekannt. Diese Schicht kann jedoch nicht als wirksame Antireflexschicht für den gesamten Bereich zwischen 200 und 400 nm an-

gesehen werden, da sie auf der Grundlage einer Zweilagenschicht von 2H.L beruht, die als Antireflexschicht für den sichtbaren Bereich bekannt ist; die hier benutzten Substanzen ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  usw.) haben hohe Brechungskoeffizienten und verursachen Absorption an der kurzwelligen Flanke (unterhalb 260 nm). Gleichzeitig kann die Absorptionswirkung dann nicht vernachlässigt werden, wenn ein optisches System mit zahlreichen gleichzeitig reflektierenden und brechenden Flächen vorliegt.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe ist die Angabe einer Antireflexschicht, die eine Antireflexwirkung im gesamten Wellenlängenbereich zwischen 200 und 400 nm ausüben kann und die ausserdem chemisch-physikalisch stabil und im fraglichen Bereich durchlässig ist.

Wenn der UV-Bereich hinsichtlich reflexvermindernder Schichten zur Debatte steht, hängt die Ausführung der Antireflexschicht weitgehend mit Fragen der Steuerung der Schichtdicke zusammen. Genauer gesagt, wenn die Steuerung der Schichtdicke unter Benutzung von UV-Strahlung vorgenommen und der Reflexions- oder Transmissionsgrad für UV-Strahlung gemessen werden muss, entstehen Probleme hinsichtlich des dafür benutzten optischen Systems (insbesondere bei Filtern u.dgl.) und des photometrischen Systems. Andererseits entspricht der Reflexionsgrad (oder der Transmissionsgrad) bei einer optischen Schichtstärke  $m\frac{\lambda}{4}$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) einem

309828/0094

Extremwert, ungeachtet der Brechungskoeffizienten der die Schicht bildenden Substanzen. Um zwei derartige einander widersprechende Gegebenheiten miteinander zu vereinbaren, sollte die Schichtstärke auf  $m \frac{\lambda_v}{4}$  für den sichtbaren Bereich so gesteuert werden, dass sie der Stärke  $m \frac{\lambda_u}{4}$  für den UV-Bereich entspricht. Somit ist

$$m \frac{\lambda_v}{4} = m \frac{\lambda_u}{4} \left( \frac{\lambda_v}{\lambda_u} \right) \quad (1)$$

$$\left( \frac{\lambda_v}{\lambda_u} \right) \approx 2 \quad (2)$$

wobei  $\lambda_v$  die zentrale Wellenlänge im sichtbaren Bereich und  $\lambda_u$  die zentrale Wellenlänge im UV-Bereich bedeutet. So lässt sich zunächst eine optische Schicht mit einer Stärke von  $m \frac{\lambda_u}{2}$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) leichter herstellen. Dann wird der Brechungsindex  $n(\lambda)$ , der für die Herstellbarkeit einer solchen optischen Schicht als einlagiger Antireflexschicht für den UV-Bereich (200-400 nm) kennzeichnend ist, ermittelt. Die nach der Vektormethode für die verschiedenen Wellenlängen von 200 nm, 250 nm, 300 nm, 350 nm und 400 nm erzielten Resultate sind in den Figuren 2, 3, 4, 5 und 6 gezeigt. Diese Ergebnisse lassen deutlich erkennen, dass geeignete Substanzen, die eine Lage mit einer Schichtdicke  $\lambda$  bilden und unter 1,3 und über 1,1 liegende Brechungskoeffizienten besitzen, geeignet sind, eine Antireflexschicht für die von der zentralen Wellenlänge abweichenden

Wellenlängen zu bilden. Bedauerlicherweise ist es jedoch kaum möglich, sich absetzende (aufdampfbare) Substanzen zu finden, die die gesuchten Brechungskoeffizienten aufweisen und die im UV-Bereich durchlässig sind.

Als Möglichkeit, derartige Brechungskoeffizienten zu erlangen, ist in der Technik die Theorie der Äquivalentschicht bekannt. Eine symmetrische mehrlagige Schicht hat die ausgesprochene Eigenschaft, durch eine einlagige Schicht gleichermassen für alle Wellenlängen ausgetauscht werden zu können. Die Erfinder haben die Eigenschaft einer Dreilagenschicht, die symmetrisch nur hinsichtlich einer Schichtstärke ist, ermittelt sowie zwei sehr wichtige grundlegende Gesichtspunkte für die Anwendung dieser Eigenschaft.

$$M = \begin{bmatrix} \cos \underline{G}_1 & \frac{j}{n_1 + \Delta_n} \sin \underline{G}_1 \\ j(n_1 + \Delta_n) \sin \underline{G}_1 & \cos \underline{G}_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \underline{G}_2 & \frac{j}{n_2} \sin \underline{G}_2 \\ j n_2 \sin \underline{G}_2 & \cos \underline{G}_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \underline{G}_1 & \frac{j}{n_1} \sin \underline{G}_1 \\ j n_1 \sin \underline{G}_1 & \cos \underline{G}_1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

$$\text{worin } \underline{G}_1 = 2\pi \frac{nd_1}{\lambda_s} \quad (i=1, 2) \quad (4)$$

$\frac{nd_i}{\lambda_s}$  ( $i = 1, 2$ ) : optische Schichtstärke

$n_i$  ( $i = 1, 2$ ) : Brechungskoeffizient

$\Delta_n$  : asymmetrische Komponente

$\lambda$  : Wellenlänge

$\lambda_s$  : zentrale Wellenlänge

$j$  : imaginäre Zahl

309828/0094

Gleichung (3) wird zu:

$$M \approx \begin{bmatrix} \frac{n_1}{n_1 + \Delta n} & 0 \\ 0 & \frac{n_1 + \Delta n}{n_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos G_1 & \frac{j}{n_1} \sin G_1 \\ j n_1 \sin G_1 & \cos G_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos G_2 & \frac{j}{n_2} \sin G_2 \\ j n_2 \sin G_2 & \cos G_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos G_1 & \frac{j}{n_1} \sin G_1 \\ j n_1 \sin G_1 & \cos G_1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{n_1}{n_1 + \Delta n} & 0 \\ 0 & \frac{n_1 + \Delta n}{n_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \Theta & \frac{j}{N} \sin \Theta \\ j N \sin \Theta \cos \Theta \end{bmatrix} \quad (6)$$

worin  $N$  : äquivalenter Brechungskoeffizient

$$\Theta : 2\pi \frac{ND}{\lambda_s} \frac{\lambda_s}{\lambda}$$

$\frac{ND}{\lambda_s}$  : äquivalente Schichtstärke.

$$\text{Ferner ist, wenn } \Delta_{ND\lambda} = \left( \frac{2nd_1}{\lambda_s} + \frac{nd_2}{\lambda_s} - \frac{ND}{\lambda_s} \right),$$

$$\Delta_{ND\lambda} = \left[ 2 - \left( \frac{n_2}{n_1} + \frac{n_1}{n_2} \right) \right] \sin 2G_1 \sin G_2 \quad (7)$$

$$N = n_1 \left[ \frac{n_1 n_2 \sin 2G_1 \cos G_2 + (n_2^2 \cos^2 G_1 - n_1^2 \sin^2 G_1) \sin G_2}{n_1 n_2 \sin 2G_1 \cos G_2 + (n_1^2 \cos^2 G_1 - n_2^2 \sin^2 G_1) \sin G_2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

309828/0094

Aus den Gleichungen (7) und (8) ergibt sich, dass, wenn eine Kombination der Lagen  $\lambda_s/4 - \lambda_s/4$  benutzt wird, der äquivalente Brechungsindex  $N(\lambda)$  für einen Bereich, der die zentrale Wellenlänge (Wellenzahl 1) enthält und umgibt, im wesentlichen gleich

$$2 \frac{nd_1}{\lambda_s} + \frac{nd_2}{\lambda_s} \text{ ist. Daher ist}$$

$$N(\lambda) \approx N(\lambda_s) \quad (9)$$

$$ND/\lambda_s \approx 2 \frac{nd_1}{\lambda_s} + \frac{nd_2}{\lambda_s} \quad (10)$$

Andererseits nimmt, wenn die zentrale Wellenlänge (Wellenzahl 1) beispielsweise 260 nm ist, der äquivalente Brechungskoeffizient  $N$ , im Gegensatz zu  $N(\lambda_s)$  einen Wert an, der eine grosse Dispersion für die Randbereiche, etwa 350 - 400 nm und 200 - 225 nm, umschliesst.

Ein Beispiel hierfür zeigt die Fig. 7. Wenn die symmetrische Schicht im Lichte der Theorie der äquivalenten Schicht betrachtet wird, lässt sich der Brechungsindex  $N$ , der eine starke Dispersion für die Randbereiche (200 - 225 nm und 350 - 400 nm) hervorruft, erreichen, und ein Brechungskoeffizient, der sich zuvor niemals verwirklichen liess, ist durch eine Kombination von chemisch-physikalisch stabilen Substanzen herbeizuführen. Jedoch sind nur sehr wenige Substanzen chemisch-physikalisch stabil und im UV-Bereich durchlässig. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen,

wurde bei der Entwicklung des Erfindungsgedankens eine Asymmetrie in den Brechungskoeffizienten der symmetrischen Dreilagenschicht eingeführt. Der Einfachheit halber soll diese Dreilagenschicht nachfolgend als "pseudosymmetrische Dreilagenschicht" bezeichnet werden und der Brechungskoeffizient bzw. die Schichtstärke der Schicht sollen als "pseudoäquivalenter Brechungskoeffizient  $N^*$ " bzw. "pseudoäquivalente Schichtstärke  $ND^*$ " bezeichnet werden. Es seien  $N$  bzw.  $ND$  der äquivalente Brechungskoeffizient bzw. die äquivalente Schichtstärke der symmetrischen Dreilagenschicht, die aus den Lagen  $(n_1, n_1 d_1) - (n_2, n_2 d_2) - (n_1, n_1 d_1)$  besteht, und es seien  $N^*$  bzw.  $N^* D^*$  der pseudoäquivalente Brechungskoeffizient bzw. die pseudoäquivalente Schichtstärke der pseudosymmetrischen Dreilagenschicht, die aus den Lagen

$(n_1 + \Delta_n, (n_1 + \Delta_n) d^*) - (n_2, n_2 d_2) - (n_1, n_1 d_1)$  besteht,

wobei  $(n_1 + \Delta_n) d^* = n_1 d_1$ . Dann ergeben sich folgende Beziehungen:

$$N^* \approx \left(1 + \frac{\Delta_n}{n_1}\right) \quad (11)$$

$$\cos \theta^* \approx \cos \theta \left(1 + \frac{\alpha^2}{2\alpha}\right) \quad (12)$$

worin

$$\alpha = \frac{\Delta_n}{n_1} \quad (13)$$

$$\theta^* = 2\pi \frac{ND^*}{\lambda_s} \frac{\lambda_s}{\lambda}$$

$$\theta = 2\pi \frac{ND}{\lambda_s} \frac{\lambda_s}{\lambda}$$



Daraus ergibt sich, dass durch Einführen einer asymmetrischen Komponente  $\Delta_n$  in die symmetrische Dreilagenschicht, die den äquivalenten Brechungskoeffizienten  $N$  aufweisen kann, dieser äquivalente Brechungskoeffizient  $N$  in seinem Bereich um  $\left| \frac{\Delta_n}{n_1} \right| \times 100\%$  erhöht werden kann im Wellenlängenbereich  $|\cos \theta^*| \leq 1$ . Zum Beispiel lässt sich, wenn  $n_1 = 1,4$  und  $\Delta_n = 0,05$ , der äquivalente Brechungsindex für jede Wellenlänge um 3,5% erhöhen, und wenn  $\left| \frac{\Delta_n}{n_1} \right| < 0,15$  etwa, ergibt sich kein Widerspruch, selbst unter der Annahme, dass die äquivalente Schichtstärke  $ND$  für den Wellenlängenbereich  $|\cos \theta^*| \leq 1$  praktisch konstant ist.

Hieraus ergibt sich, dass die pseudosymmetrische Dreilagenschicht als sehr wirksames Mittel anzusehen ist, um einen neuen Brechungskoeffizienten und eine grosse Dispersionswirkung zu erzielen, die durch keine übliche Substanz, die chemisch-physikalisch stabil und für UV durchlässig ist, erreicht werden kann. Durch Erweitern der obenbeschriebenen Theorie der pseudosymmetrischen Dreilagenschicht kann angenommen werden, dass eine Lage mit einem nahe dem Brechungskoeffizienten des Substrats (etwa Bergkristall, Flußspat o.dgl.) liegenden Brechungskoeffizienten auf das Substrat gebracht wird. Eine solche Annahme kann zu einem Konzept für eine pseudosymmetrische, die genannte Lage einschliessende Dreilagenschicht führen. Das führt zu der Annahme, dass eine Antireflexions-schicht mit der gleichen Wirkung tatsächlich dadurch erreichbar ist, dass das Material des Substrats mit jener Schicht vertauscht wird, wodurch die Zahl der Lagen herabgesetzt wird.

Die Erfindung wird besser verständlich, wenn anschliessend einige ihrer Ausführungsformen an Hand der zugehörigen Zeichnungen beschrieben werden.

Die Darstellung in Fig. 1 zeigt die spektralen Eigenschaften der Zweilagenantireflexschicht für den UV-Bereich nach O.A. Motovilov et al; die Schicht besteht aus einer Substratlage von Bergkristall, hergestellt durch Verwendung der Kombinationen (1)  $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ , (2)  $\text{HfO} + \text{SiO}_2$ , (3) und (4)  $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ .

Fig. 2 stellt ein Vektordiagramm für den Reflexionsgrad einer einlagigen Schicht mit der Schichtstärke  $\lambda$  dar für eine Wellenlänge von 200 nm, wenn die zentrale Wellenlänge 260 nm beträgt; in der Figur gibt die stärkere Linie den Bereich des Brechungskoeffizienten an, innerhalb dessen der Reflexionsgrad der Schicht kleiner als 2% wird, wenn sie zwischen ein Substrat mit einem Brechungsindex von 1,5 und Luft (deren Brechungsindex 1,0 beträgt) gesetzt wird, und die gestrichelten Linien geben das Vektordiagramm für einen Brechungskoeffizienten von 1,25 wieder.

Die Vektordiagramme nach den Figuren 3, 4, 5 und 6 zeigen beziehungsweise die Reflexionsgrade einer ähnlichen einlagigen Schicht für die Wellenlängen 250 nm, 300 nm, 350 nm und 400 nm; in den Figuren haben die stärkeren und die gestrichelten Linien die gleiche Bedeutung wie in Fig. 2, abgesehen von Fig. 3, die keinen Bereich

des Brechungskoeffizienten mit einem niedriger als 2% liegenden Brechungskoeffizienten für 250 nm zeigt, während Fig. 6 erkennen lässt, dass der Brechungskoeffizient der einlagigen Schicht mit der Schichtstärke  $\lambda$  beispielsweise im Bereich zwischen etwa 1,15 und etwa 1,35 liegen muss, um einen Reflexionsgrad niedriger als 2% für die Wellenlänge 400 nm erreichen zu können.

Fig. 7 bezieht sich auf eine symmetrische Schicht  $\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda}{4}$  und gibt die Änderung des Brechungskoeffizienten  $n_2$  der Schicht  $\frac{\lambda}{2}$  mit einem äquivalenten Brechungskoeffizienten  $N$  wieder, wobei die Kurven 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 7 beziehungsweise zu Brechungskoeffizienten 1,6, 1,625, 1,65, 1,675, 1,70, 1,725 und 1,75 gehören.

Die Figuren 9, 10 und 12 stellen in Form von Blockdiagrammen den Aufbau von Antireflexschichten nach einer ersten, einer zweiten und einer dritten Ausführungsform der Erfindung dar.

Die Kurven in den Figuren 8, 11 und 13 geben die spektralen Eigenschaften der ersten, zweiten und dritten Ausführungsform wieder.

Die erste Ausführungsform der Erfindung soll nun im einzelnen beschrieben werden.

Zur Herstellung einer einlagigen Schicht, deren Reflexionseigenschaften denjenigen nach den Vektordiagrammen in den Figuren 2, 3, 4, 5 oder 6 entsprechen, werden Substanzen mit niedrigem Brechungs-

koeffizienten, also etwa LiF, Kryolith,  $\text{MgF}_2$  u.dgl. mit Substanzen mit Brechungskoeffizienten im Grössenbereich zwischen 1,6 und 1,7 kombiniert, also etwa  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$  u.dgl., so dass sich eine Dreilagenschicht  $\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda}{4}$  ergibt, die aus einer ersten Lage von LiF, Kryolith und  $\text{MgF}_2$ , einer zweiten Lage von  $\text{NdF}_3$  oder  $\text{LaF}_3$  und einer dritten Lage von LiF und Kryolith besteht. Unter diesen Umständen lässt sich als äquivalenter Brechungskoeffizient  $N(\lambda)$  einer solchen Schicht ein Brechungskoeffizient von 1,1 bis 1,3 erzielen. (Fig. 7 ist ein Beispiel für den äquivalenten Brechungskoeffizienten, der mit den Brechungskoeffizienten 1,4 - etwa 1,6 - 1,4 erreichbar ist.)

Aus Fig. 3 ist jedoch zu entnehmen, dass für die Umgebung der zentralen Wellenlänge nur ein geringer oder überhaupt kein Antireflexionseffekt zu erhalten ist.

Durch Einführen einer Asymmetrie-Komponente in eine derartige symmetrische Dreilagenschicht (d.h. durch Herstellen der Relation  $\frac{\Delta_n}{n_1} \times 100\% = 3,5 \text{ bis } 4\%$ , worin  $\Delta_n = 0,05 \text{ bis } 0,07$ ) lassen sich

die folgenden Wirkungen herbeiführen:

- 1) Die Optimierung des Brechungskoeffizienten (äquivalenten Brechungskoeffizienten) lässt sich erzielen (für den gesamten Wellenlängenbereich), wodurch ein gleichmässiger Reflexionsgrad erreicht werden kann, ausser im Bereich der zentralen Wellenlänge, welcher Bereich definiert ist durch:

309828<sup>11</sup>/0094

$$|\cos \theta^*| \leq 1 \quad (\cos \theta^* = (1 + \frac{(\frac{\Delta n}{n_1})^2}{2(\frac{\Delta n}{n_1})}) \cos \theta)$$

- 2) Der durch  $|\cos \theta^*| \geq 1$  definierte Bereich kann nicht durch einen einlagigen pseudoäquivalenten Film vertauscht werden, sondern in diesem Bereich wird die Pseudo-Dreilagenschicht in eine Fehl-Lage (absent layer) umgewandelt. Auf diese Weise kann der Antireflexeffekt für die Umgebung der zentralen Wellenlänge praktisch in Form einer Zweilagenschicht  $\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4}$  aufrechterhalten werden.

Selbst wenn die dritte Lage gegen Substratmaterial vertauscht wird, wird sie kaum ihre Eigenschaften verlieren und wird noch immer eine Antireflexionsschicht darstellen, deren Reflexionsgrad für den UV-Bereich (200 bis 400 nm) unter 2% liegt.

Die derart ausgebildete erste Ausführungsform ist folgendermassen aufgebaut:

$$n_s - \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda}{4} - \text{Luft} \quad (T - 1).$$

Besteht die erste Lage aus  $\text{MgF}_2$ , Kryolith,  $\text{LiF}$  und  $\text{CaF}_2$  und die zweite Lage (die dem Substrat benachbarte Lage) aus  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$  und ähnlichen Fluoriden, kann man die Absorption bei Schichtstärken, wie sie bei der vorliegenden Ausführungsform vorkommen, praktisch vernachlässigen. Ausserdem zeigen diese Fluoride, im Gegensatz zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  und ähnlichen Oxiden, keinen bemerkenswer-

ten Unterschied zwischen einer Zusammensetzung der Menge, die während des Aufdampfens einem thermischen Kracken unterworfen wurde, und einer Zusammensetzung der Schicht, die durch Aufdampfen gewonnen ist, und ist sehr gut reproduzierbar. Eine derart gute Reproduzierbarkeit bietet den Vorteil, dass die Steuerung der Schichtstärke stabilisiert werden kann. Im einzelnen ergeben sich bei der Steuerung der Schichtstärke durch Verwendung von UV-Strahlung für die Messung des Reflexionsgrades oder des Brechungskoeffizienten Schwierigkeiten hinsichtlich des optischen Systems, der Filter oder des photometrischen Systems. Um diese Nachteile zu beseitigen, wird sichtbare Strahlung verwendet, um die Lagen  $\frac{\lambda}{2}$  und  $\frac{\lambda}{4}$  für den UV-Bereich zu überwachen. Das bedeutet, dass die Aufgabe, die Lagen  $\frac{\lambda}{2}$  und  $\frac{\lambda}{4}$  für den UV-Bereich zu überwachen geändert wird in die Aufgabe, die Lagen  $\frac{\lambda}{4}$  und  $\frac{\lambda}{8}$  bei bestimmten Wellenlängen des sichtbaren Bereichs zu überwachen. Somit gilt:

$$\frac{\lambda_u}{4} = \frac{\lambda_v}{4} \left( \frac{\lambda_u}{\lambda_v} \right) \simeq \frac{\lambda_v}{8} \quad \left( \frac{\lambda_u}{\lambda_v} \simeq \frac{1}{2} \right) \quad (14)$$

$$\frac{\lambda_u}{2} = \frac{\lambda_v}{2} \left( \frac{\lambda_u}{\lambda_v} \right) \simeq \frac{\lambda_v}{4} \quad (15)$$

Man sieht daher, dass die Überwachung der Lage  $m \frac{\lambda}{2}$  mittels einer geeigneten Wellenlänge im UV-Bereich (bei der vorliegenden Ausführungsform ist das 260 nm) bedeutet, dass die Schichtstärke leicht überwacht wird, indem die Lage  $m \frac{\lambda}{4}$  im sichtbaren Bereich ermittelt wird, und zwar der Extremalwert des Reflexionsgrads. Nach dem be-

schriebenen Verfahren lässt sich jedoch die Lage  $\frac{\lambda}{4}$  im UV-Bereich nur schwer überwachen, und in diesem Fall sollte der Brechungskoeffizient zuvor bestimmt und der Reflexionsgrad für jede gewünschte Schichtstärke aus dem vorbestimmten Brechungskoeffizienten berechnet sein, so dass sein Wert kontrolliert werden kann. Natürlich ermöglicht ein stabiler Brechungskoeffizient eine stabile Überwachung der Schichtstärke. Die hier angegebene Ausführungsform stellt eine sehr gut reproduzierbare mehrlagige Antireflexschicht von hoher Stabilität dar, wozu noch weitere Vorteile kommen, wie die leichte Aufdampfbarkeit von Fluoriden bei der Herstellung, die chemischen Eigenschaften der gegen Wasser und Chemikalien gut beständigen Schicht und die physikalischen Eigenschaften, nämlich die gute Lebensdauer und Verschleissfestigkeit. Die spektralen Eigenschaften bzw. der Aufbau der ersten Ausführungsform sind in den Figuren 8 bzw. 9 wiedergegeben.

Die erste Ausführungsform zeigt, wie erwähnt, dass die Substratlage (aus  $\text{CaF}_2$  oder Quarzglas bestehend) gegen die dritte Lage in der pseudosymmetrischen Dreilagenschicht ausgetauscht ist. Nach einer zweiten Ausführungsform der Erfindung ist eine Lage zwischen die Substratlage und die pseudosymmetrische Dreilagenschicht eingeschoben, so dass die Substratlage für die pseudosymmetrische Dreilagenschicht optimiert werden kann (die Schicht besteht aus einer ersten, an Luft angrenzenden Lage  $\frac{\lambda}{4}$  aus Kryolith,  $\text{MgF}_2$  o.dgl., einer zweiten Lage  $\frac{\lambda}{2}$  aus  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$  o.dgl., und einer dritten Lage  $\frac{\lambda}{4}$  aus  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$ , Kryolith u.dgl.). Seien  $\underline{n}$  bzw.  $\frac{nd}{\lambda_s}$  Bre-

chungskoeffizient bzw. Schichtstärke jener angrenzenden Lage. Dann wird der Brechungskoeffizient der Substratlage für eine Wellenlänge  $\lambda_0$ , die bestimmt ist durch  $\frac{nd}{\lambda_s} \cdot \frac{\lambda_s}{\lambda_0} = \frac{1}{4}$ , durch die angrenzende Lage äquivalent zu der folgenden Gleichung:

$$\tilde{n}_0 = \frac{n^2}{n_s} \quad (16)$$

Es wird angenommen, dass, wenn  $\lambda_0 = \lambda_s$ , der Brechungskoeffizient der Substratlage für den UV-Bereich durch die angrenzende Lage veranlasst ist zu werden und äquivalent  $n\lambda'$ . Zwischen  $n\lambda'$  und  $\tilde{n}_0$  besteht dann folgende Beziehung:

$$\left(\frac{n\lambda' - 1}{n\lambda' + 1}\right)^2 \approx \left(\frac{\tilde{n}_0 - 1}{\tilde{n}_0 + 1}\right)^2 + \frac{k}{a^2 + k} \quad (17)$$

wobei  $a = n + \frac{n_s}{n} \quad (18)$

$$k = (n^2 - 1)(n_s^2 - n^2) \frac{1}{n^2} \cos^2 \underline{G} \quad (19)$$

$$\underline{G} = 2\pi \frac{nd}{\lambda_s} \frac{\lambda_s}{\lambda} \quad (20)$$

Durch passendes Einfügen der Lage  $\frac{\lambda}{4}$ , lassen die Substratmaterialien und die an das Substrat angrenzende Lage  $\frac{\lambda}{4}$  eine Wirkung erzielen wie ein Substrat, dessen Brechungskoeffizient praktisch äquivalent  $n^2/n_s$  ist, und man entnimmt der Gleichung (17), dass ein derartiger Brechungskoeffizient Dispersion im Randbereich liefert.



Die zweite Ausführungsform stellt ein Beispiel dar, bei dem eine Lage  $\frac{\lambda}{4}$ , die der dritten der pseudosymmetrischen drei Lagen gleich und praktisch in der beschriebenen Weise hergestellt ist, eingefügt wird, um den Brechungskoeffizienten des Substrats zu korrigieren und die spektralen Eigenschaften im gesamten Wellenlängenbereich zu verbessern. Die zweite Ausführungsform zeigt folgenden Aufbau:

$$n_s - \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda}{4} - \text{Luft (T - 2')}$$

wobei, wenn eine Lage  $\frac{\lambda}{2}$ , deren Brechungskoeffizient fast gleich dem der ersten oder an Luft angrenzenden Lage  $\frac{\lambda}{4}$  ist, für die dritte und vierte Lage  $\frac{\lambda}{4}$ ,  $\frac{\lambda}{4}$  substituiert wird, (T - 2') folgendermassen zu schreiben ist:

$$n_s - \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda}{4} - \text{Luft (T - 2)}$$

Bei der zweiten, dem Aufbau (T - 2) folgenden Ausführungsform besteht die erste, an Luft angrenzende Lage aus Fluoriden mit niedrigen Brechungskoeffizienten, also aus Kryolith,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{LiF}$  o.dgl., die zweite Lage besteht aus  $\text{LaF}_3$  und  $\text{NdF}_3$  und ähnlichen Fluoriden, deren Brechungskoeffizienten in der Grössenordnung von 1,6 liegen, und die dritte, an das Substrat angrenzende Lage  $\frac{\lambda}{2}$  besteht aus  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$  und ähnlichen Fluoriden, deren Brechungskoeffizienten etwas niedriger sind als der der Substratlage. Die zweite Ausführungsform stellt somit eine mehrlagige Antireflexschicht von ausgezeichneter Stabilität und guter Reproduzierbarkeit dar, deren Reflexionsgrad für den UV-Bereich (200 bis 400 nm) nur etwa 1% bis etwa 1,5% beträgt.

Die spektralen Eigenschaften bzw. der Aufbau der der Form (T - 2) entsprechenden zweiten Ausführungsform sind wiedergegeben in Fig. 11 bzw. Fig. 10.

Bei einer dritten Ausführungsform der Erfindung wird ein optimaler Brechungskoeffizient einer geeigneten einlagigen Schicht  $\frac{3}{4}\lambda$  durch die Vektormethode in der gleichen Weise erreicht, wie sie in Verbindung mit der ersten Ausführungsform beschrieben wurde. Damit ist eine pseudosymmetrische Dreilagenschicht gegeben, die diesen Brechungskoeffizienten liefert. Die erste, an Luft angrenzende Lage  $\frac{\lambda}{4}$  besteht aus LiF, Kryolith,  $\text{MgF}_2$  und  $\text{CaF}_2$ , die zweite Lage  $\frac{\lambda}{4}$ , besteht aus  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$  und ähnlichen Substanzen, und eine Lage  $\frac{\lambda}{4}$ , deren Brechungskoeffizient eine passende Grösse zwischen den Brechungskoeffizienten der ersten und der zweiten Lage hat, wird als dritte Lage benutzt. Das Ergebnis stellt eine chemisch-physikalisch stabile Antireflexschicht mit ausgezeichneter Reproduzierbarkeit dar:

$$n_s - \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} - \text{Luft} \quad (T - 3)$$

Aufbau bzw. spektrale Eigenschaften der dritten Ausführungsform der Erfindung sind in den Figuren 12 bzw. 13 dargestellt.

Patentansprüche:

P a t e n t a n s p r ü c h e

- (1.) Pseudosymmetrische Dreilagenschicht, gekennzeichnet durch eine erste Lage mit einem Brechungskoeffizienten  $n_1$ , der so bestimmt ist, dass sich eine starke Dispersionswirkung im Randbereich ergibt, durch eine zweite Lage mit einem Brechungskoeffizienten  $n_2$ , durch eine dritte Lage mit einem Brechungskoeffizienten  $n_1$  und durch eine symmetrische Anordnung der drei Lagen, wobei die erste und die dritte Lage mit einer  $\left| \frac{\Delta n_1}{n_1} \right| < 0,2$  nahekommenden Asymmetrie versehen sind, in der  $\Delta n_1$  eine Asymmetriekomponente darstellt, so dass ein beabsichtigter Brechungskoeffizient  $n^*$  für den gesamten Ultraviolettbereich erzielbar ist, und wobei die optische Stärke der Schicht ausgedrückt wird durch:

$$\frac{2n_1 d_1}{\lambda_s} + \frac{n_2 d_2}{\lambda_s} = \frac{\pi}{4} \lambda_s \quad (m = 1, 2, \dots)$$

(a) wenn  $\frac{n_1 d_1}{\lambda_s} = \frac{n_2 d_2}{\lambda_s}$

$$|\cos G|^p \approx \frac{\hat{n}}{n_1 + n_2} \quad \hat{n} = \min(n_1, n_2)$$

wobei

$$p = \begin{cases} 1 & (2\pi \frac{nd}{\lambda_s} = \frac{\pi}{2}) \\ 2 & (2\pi \frac{nd}{\lambda_s} = \pi) \end{cases}$$

(b) wenn  $(n_1 + n_2)d_1 = n_2 d_2$

$$|\cos G| = \sqrt{\hat{n}/(n_1 + n_2)} \quad \hat{n} = \max(n_1, n_2)$$

(c) wenn  $n_1 d_1 = 2n_2 d_2$

$$\cos G = n_1 \left\{ \left[ 1 + (n_2/(n_1 + n_2))^2 \right]^{\frac{1}{2}} - n_2/n_1 + n_2 \right\}$$

wobei

$$\frac{n_1 d_1}{\lambda_s} = k \frac{n_2 d_2}{\lambda_s} = \frac{nd_2}{\lambda_s}, \quad G = 2\pi \frac{nd_2}{\lambda_s} \frac{\lambda}{\lambda_s}$$

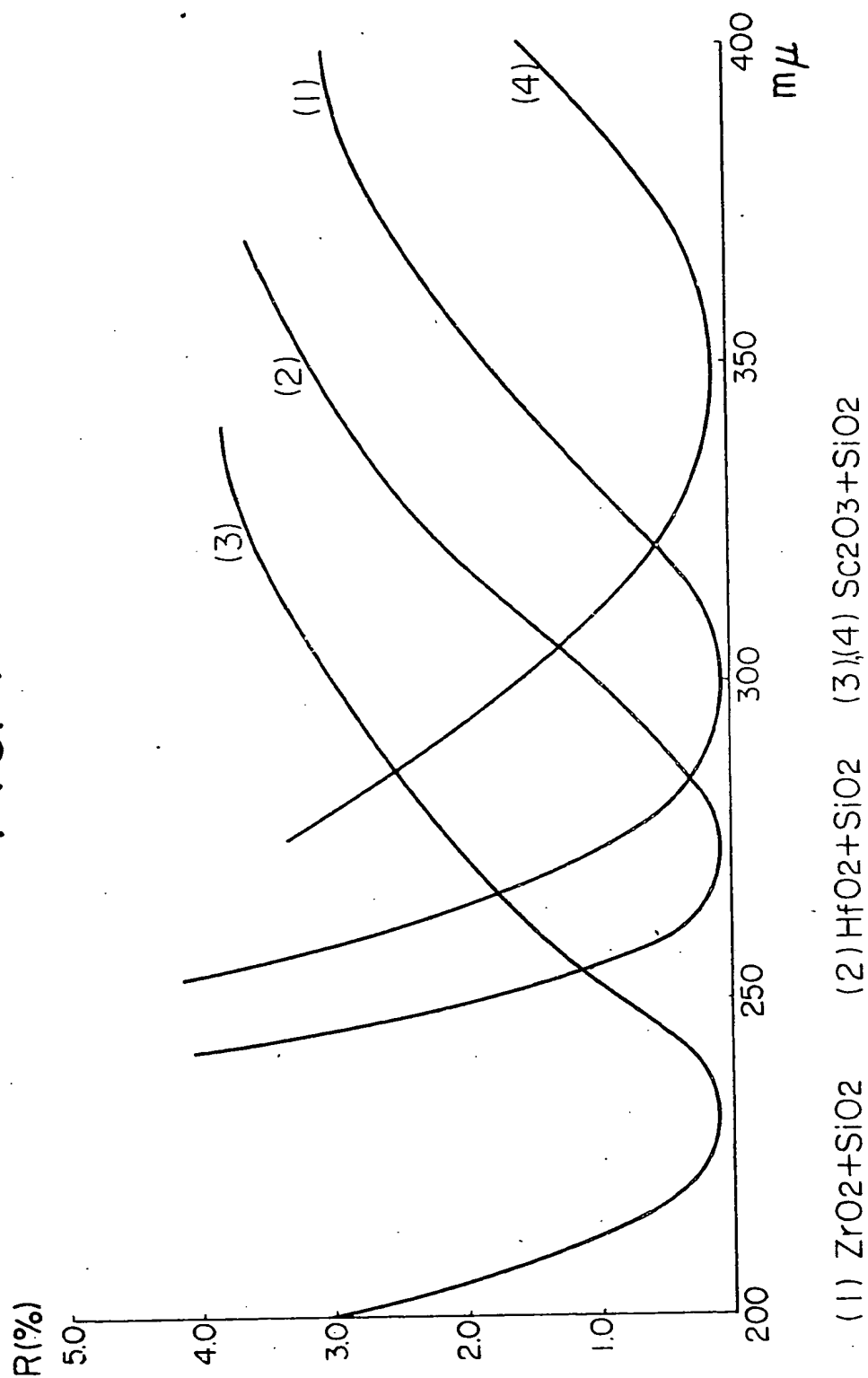
wobei  $n_1$  den Brechungskoeffizienten der ersten Lage,  $\lambda$  eine geeignete Wellenlänge im Randbereich und  $\lambda_s$  die zentrale Wellenlänge bedeutet.

2. Schicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Lage gegen ein Substrat ausgetauscht ist.

3. Schicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine zusätzliche Lage  $\frac{\lambda}{4}$  zwischen der ersten Lage und dem Substrat angeordnet ist, um den Brechungskoeffizienten des Substrats zu korrigieren.

4. Schicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine zusätzliche Lage  $\frac{\lambda}{4}$  zwischen der ersten Lage und dem Substrat angeordnet ist, um den Brechungskoeffizienten des Substrats zu korrigieren, und dass die Brechungskoeffizienten der ersten Lage und der zusätzlichen Lage  $\frac{\lambda}{4}$  gleich sind.
5. Antireflexschicht mit der pseudosymmetrischen Dreilagenschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Schicht aus Fluoriden aufgebaut ist.
-

FIG. 1



42h 8 AT: 29.12.71 OT: 12.07.1973

309828/0094

FIG. 2

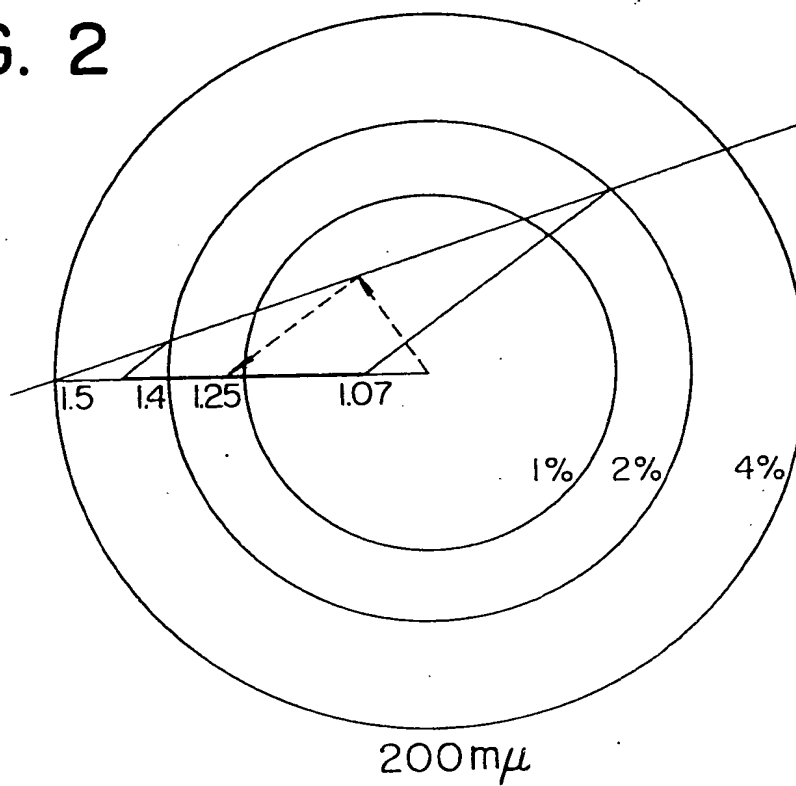
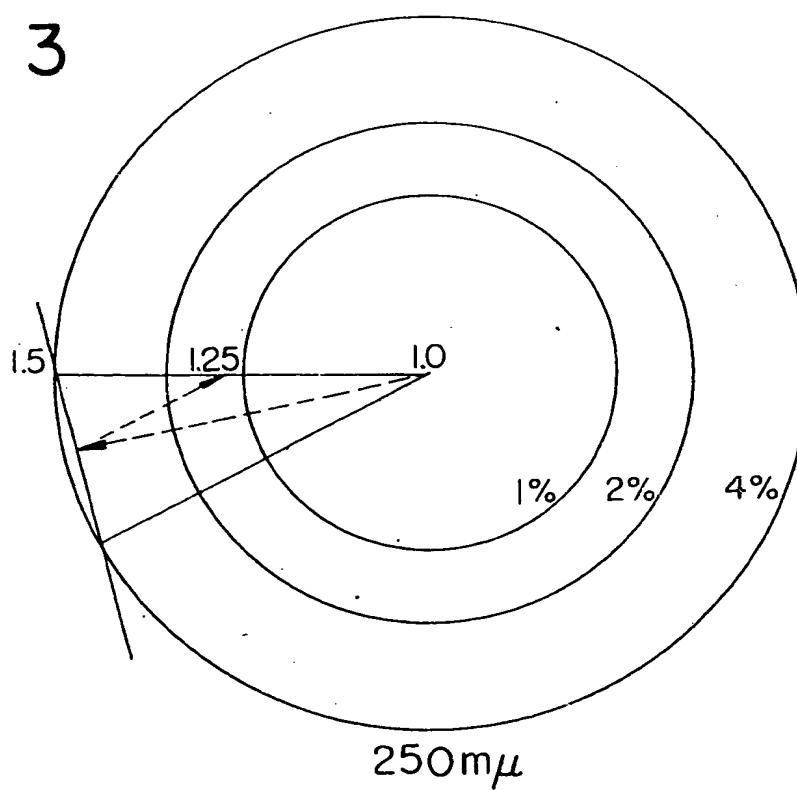


FIG. 3



309828/0094

FIG. 4

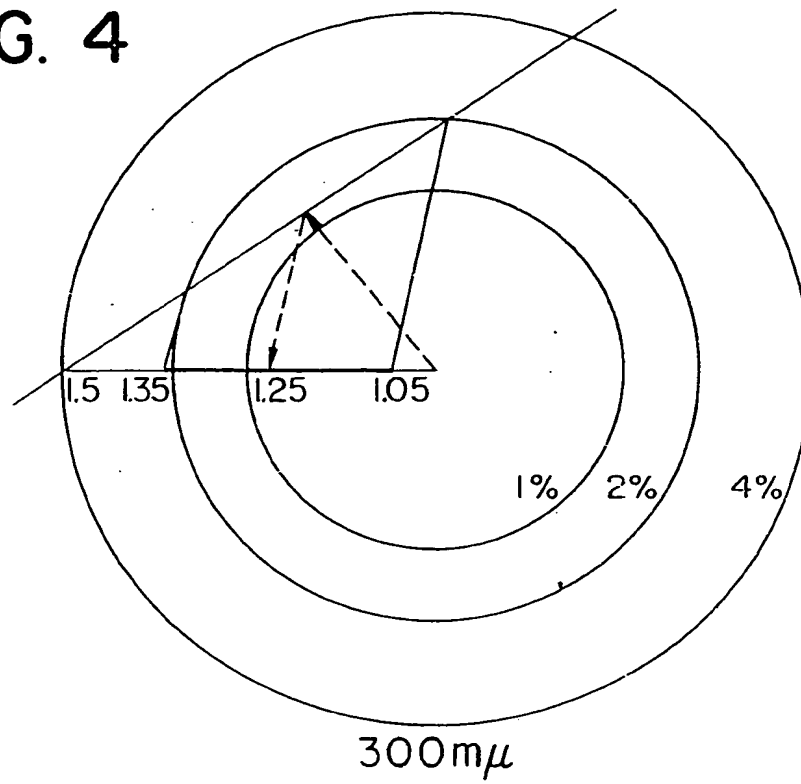


FIG. 5

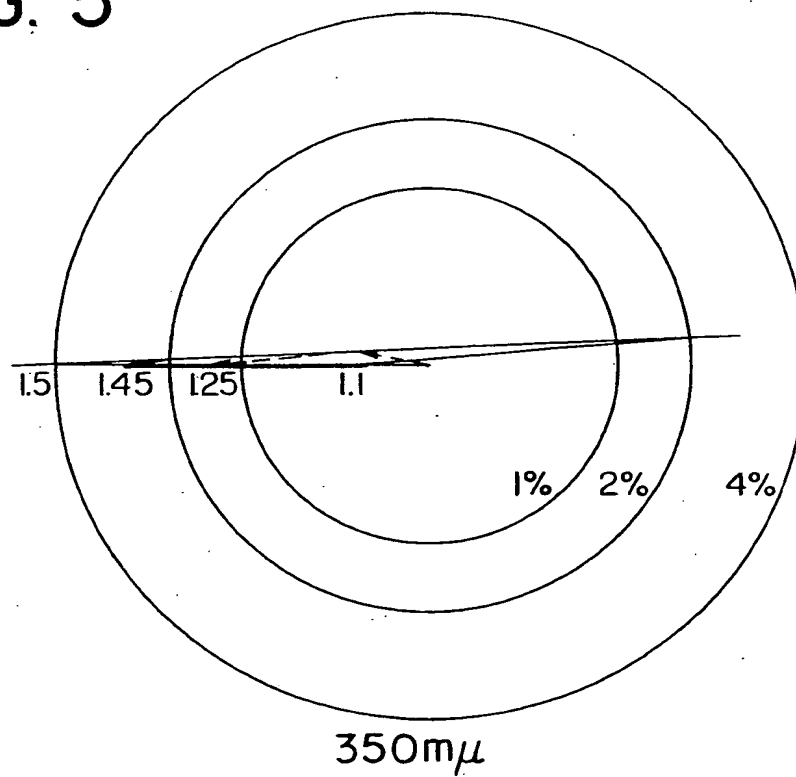






FIG. 7 2165315

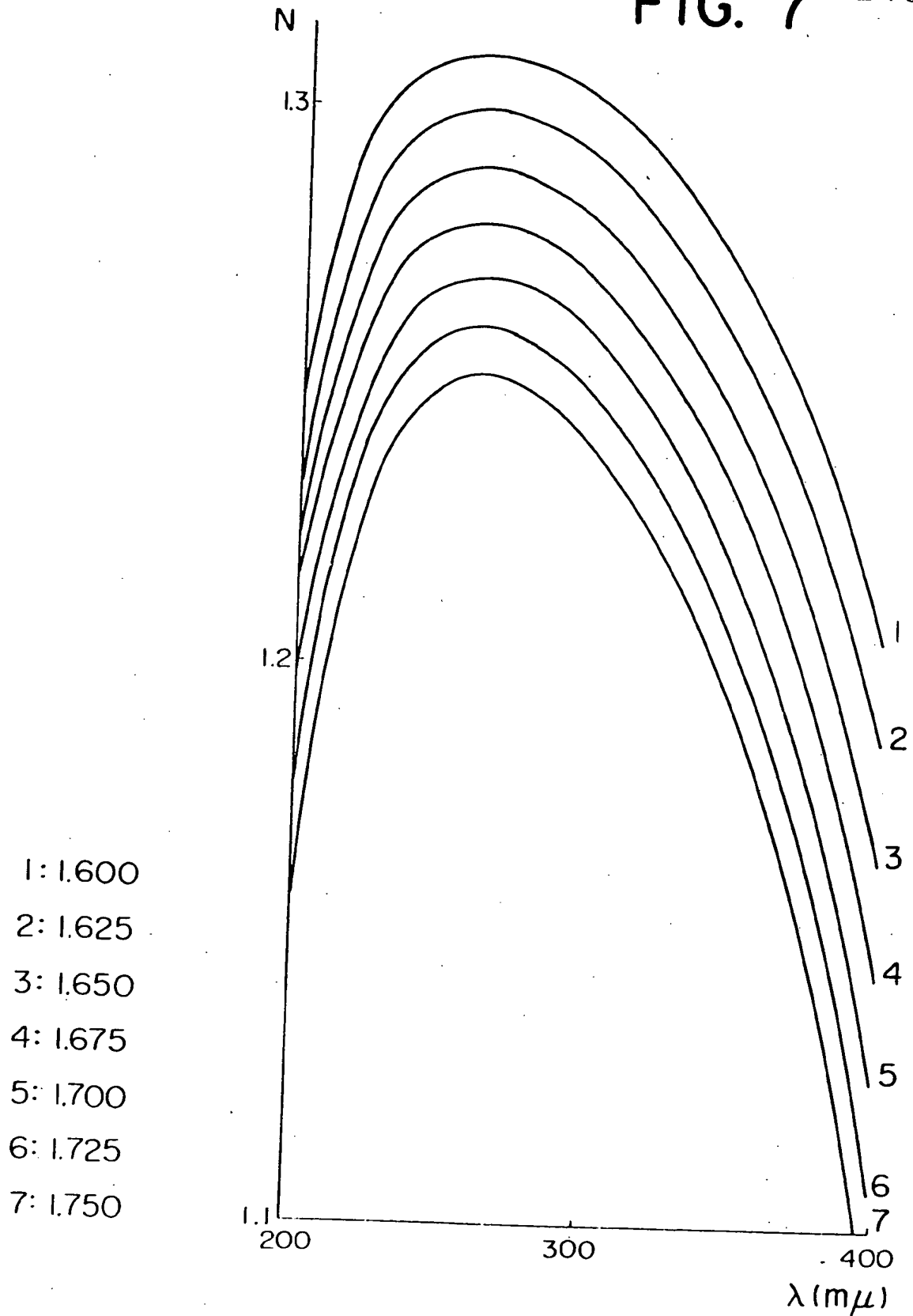
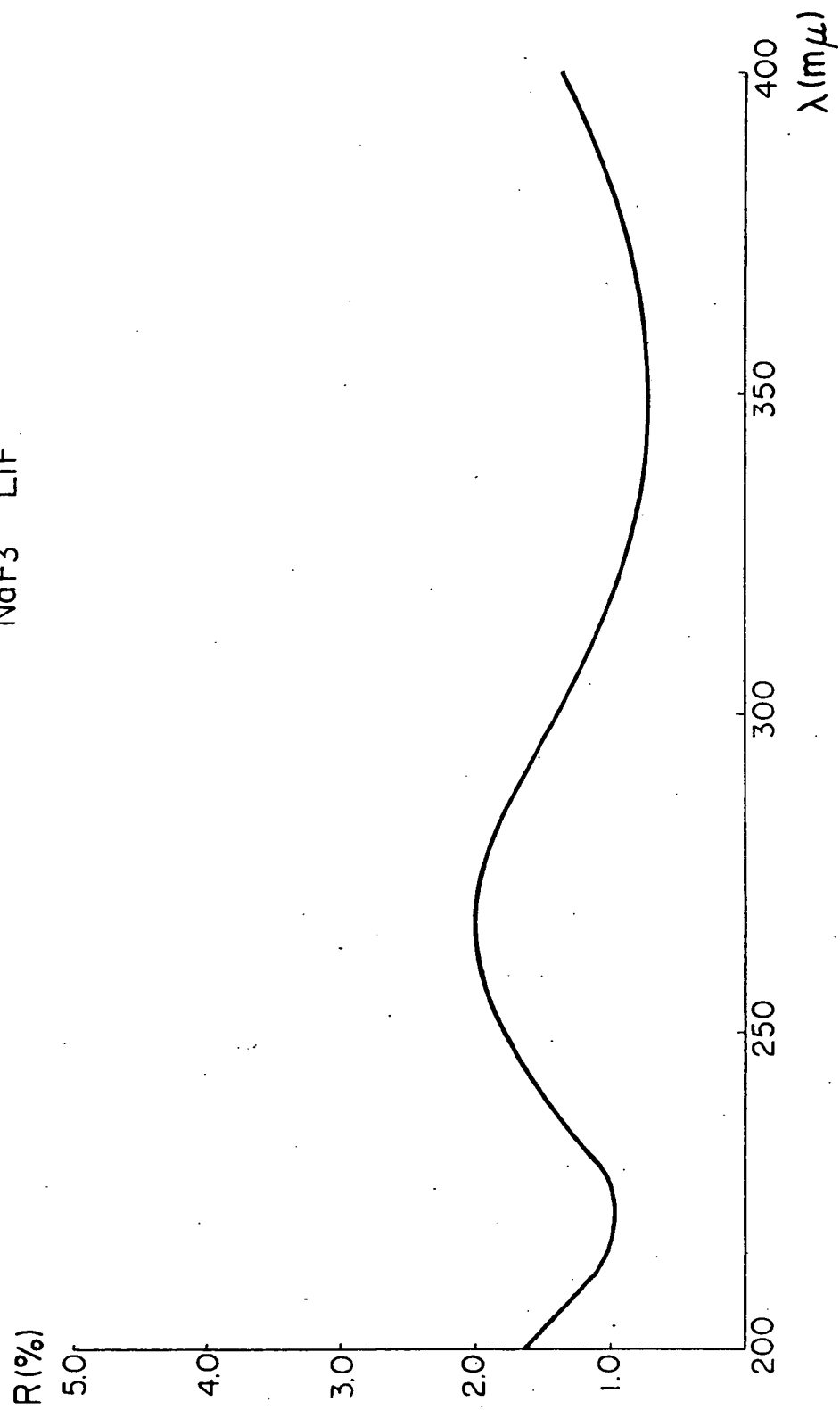


FIG. 8

$\frac{\lambda}{2}$  NdF<sub>3</sub>  $\frac{\lambda}{4}$  LiF



309828/0094

FIG. 9

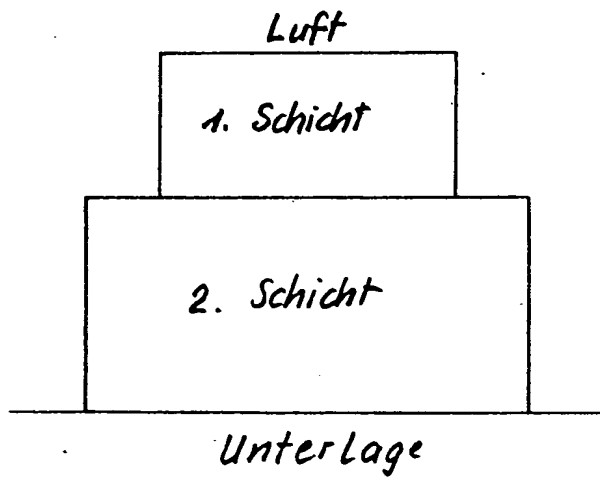


FIG. 10

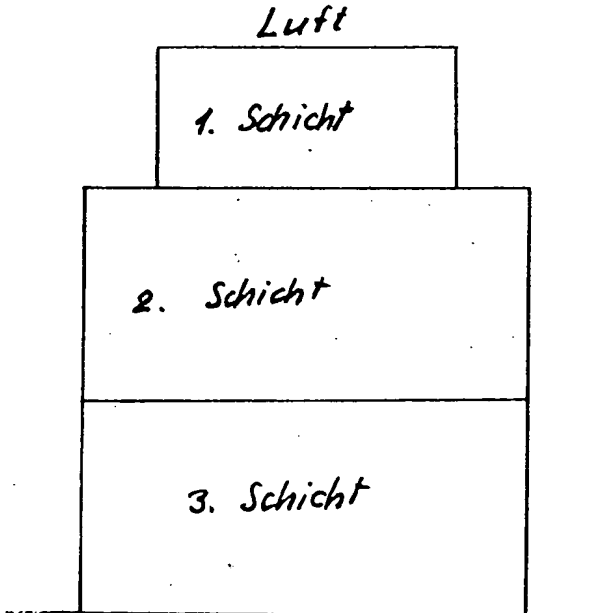
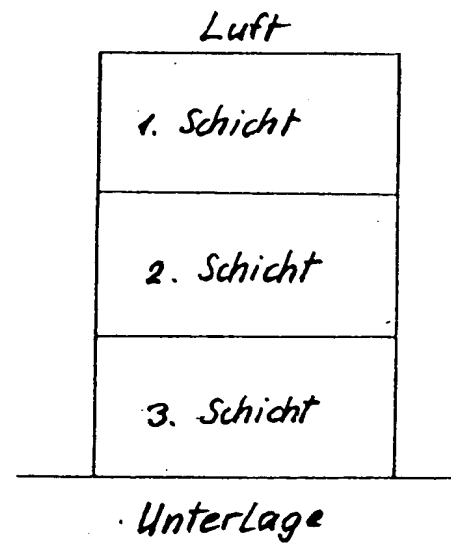
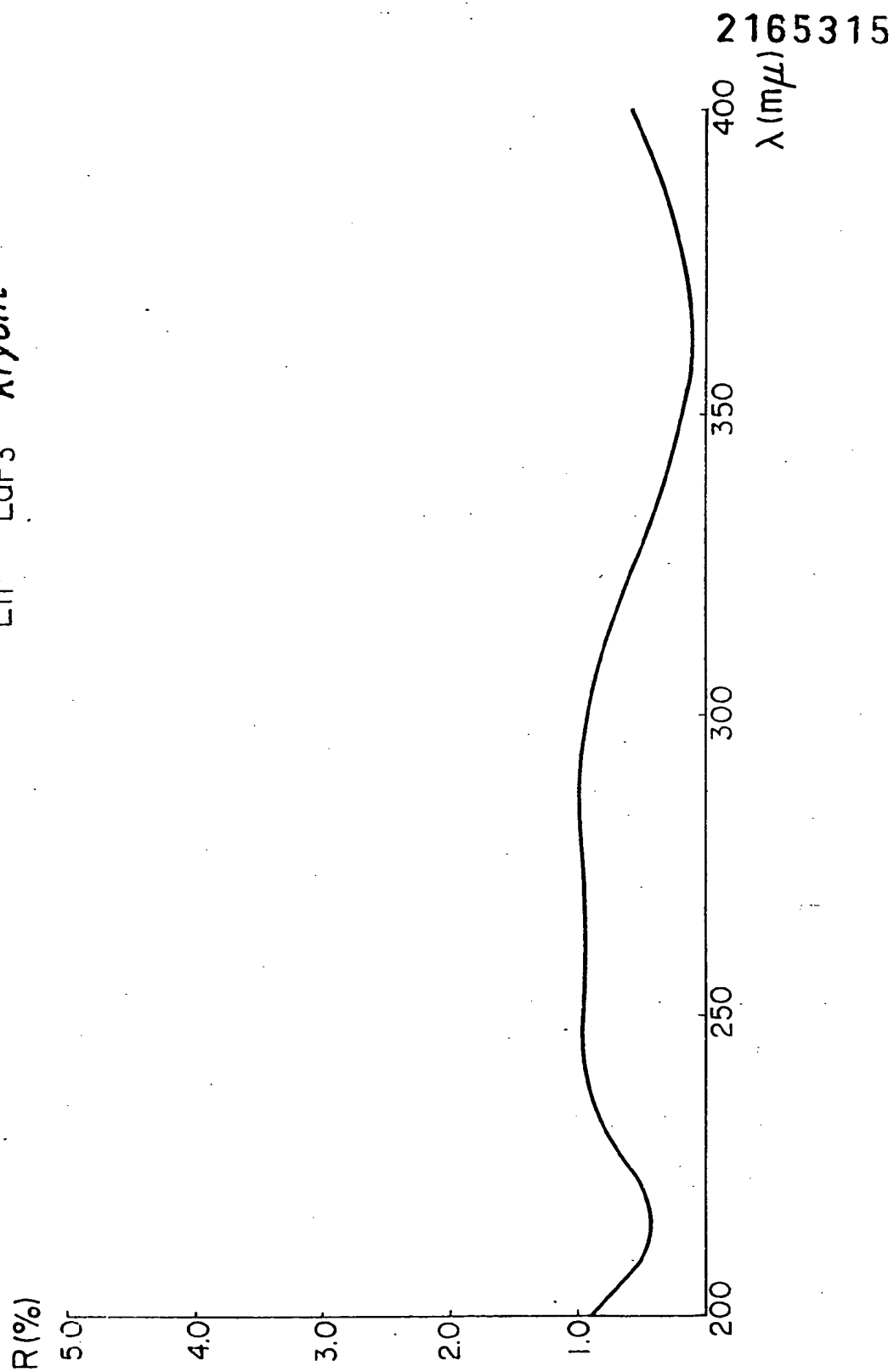


FIG. 12



# FIG. 11

$\frac{\lambda}{2}$  LiF  
 $\frac{\lambda}{2}$  LaF<sub>3</sub>  
 $\frac{\lambda}{4}$  Kryolit



309828/0094

FIG. 13

$\frac{\lambda}{4}$  LdF3  
 $\frac{\lambda}{4}$  NdF5  
 $\frac{\lambda}{4}$  Kryolit

R(%)

5.0  
4.0  
3.0  
2.0  
1.0  
0

2165315

 $\lambda(\text{m}\mu)$ 

400  
350  
300  
250  
200

309828/0094

